(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0156869
(43) 공개일자 2024년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/26 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
H01F 1/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/26 (2013.01)
C04B 35/2633 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0053575
(22) 출원일자 2023년04월24일
심사청구일자 2023년04월24일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김영국
경상남도 창원시 마산회원구 양덕서로 30 메트로시티
이정구
경기도 성남시 분당구 백현로 265 푸른마을아파트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

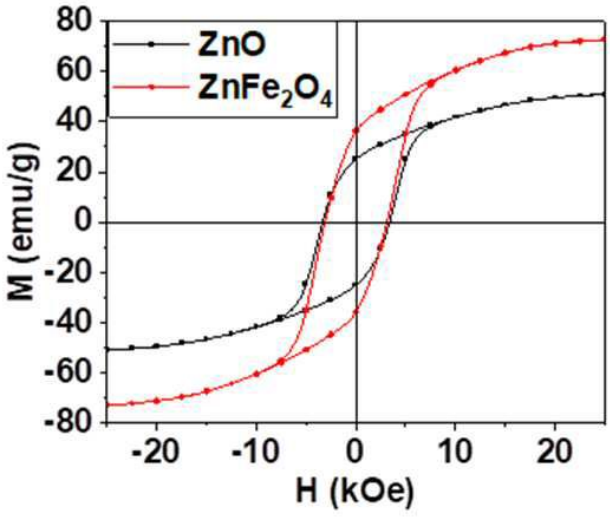
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **페라이트 전구체를 이용한 M-형 육방정 페라이트의 제조방법 및 이로부터 제조된 M-형 육방정 페라이트를 포함하는 영구 자석**

(57) 요 약

본 발명은 페라이트 전구체를 이용한 M-형 육방정 페라이트의 제조방법 및 이로부터 제조된 M-형 육방정 페라이트를 포함하는 영구 자석에 관한 것으로, 구체적으로는 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트의 제조방법으로서, Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 포함하는 원료분말을 칭량 후 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 원료분말을 1000 내지 1100℃에서 하소 후 냉각하는 단계;를 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C04B 35/2641 (2013.01)
C04B 35/2683 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
H01F 1/10 (2013.01)
C04B 2235/3258 (2013.01)

(72) 발명자
백연경
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 프리빌리지아파트

최재영
경상남도 창원시 성산구 상남로 48 대우아파트

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155422
과제번호	2020M3H4A2084780
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	소형모터용 희소자원 배제형 세라믹 영구자석 소재 신공정기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형(Magnetoplumbite-type) 육방정 페라이트의 제조방법으로서,

W 및 Zn 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 포함하는 원료분말을 칭량 후 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 원료분말을 1000 내지 1100℃에서 하소 후 냉각하는 단계;를 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트는 $(M_{1-x}A_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$(여기서 M(=Ba, Sr, Ca 또는 Pb) 및 Fe는 메인 원소를 나타내고, A(=희토류 원소) 및 B(=Zn 및 W 중 1종 이상)는 치환 원소를 나타내며, $0 \leq x \leq 5$이고, $0.01 \leq y \leq 5$임)으로 표시되는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 원료분말은

상기 Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체, $SrCO_3$, $BaCO_3$, PbO, 및 $CaCO_3$로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종 및 Fe_2O_3를 포함하고,

상기 혼합하는 단계는, 상기 원료분말을 $(M_{1-x}A_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$를 만족하도록 칭량 후 혼합하는 단계;를 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

ZnO 및 WO_3 중 1종 이상과 Fe_2O_3 분말을 혼합한 혼합분말을 1000℃ 내지 1100℃의 온도에서 하소 후 냉각하여 Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 제조하는 단계;를 더 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 냉각 후 생성물을 분쇄 및 건조하는 단계;를 더 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 건조 후 생성물을 소결하는 단계;를 더 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 소결은 1150 내지 1300℃에서 수행하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트는 $(Sr_{1-x}La_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$(여기서 B는 Zn 및 W 중 1종 이상이고, $0 \leq x \leq 5$이고, $0.01 \leq y \leq 5$임)으로 표시되는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 W 및 Zn 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체는, $ZnFe_2O_4$ 및 Fe_2WO_6인 중 1종 이상을 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법.

청구항 10

제1항의 제조방법으로 제조된 M-형 육방정 페라이트를 포함하는 영구자석.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 페라이트 전구체를 이용한 M-형(Magnetoplumbite-type) 육방정 페라이트의 제조방법 및 이로부터 제조된 M-형 육방정 페라이트를 포함하는 영구 자석에 관한 것으로 보다 구체적으로는 페라이트 전구체를 이용하여 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트를 저온의 고상반응으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] $MFe_{12}O_{19}$(여기서 M은 Ba, Sr, Ca 등의 알칼리 토금속임)로 표시되는 M-형(Magnetoplumbite-type) 육방정 페라이트는 고상반응에 기반한 일반적인 세라믹 공정으로 분말합성이 가능하며 통상적으로 1200℃ 내지 1400℃의 범위에서 소결되는 경자성 소재이다.

[0004] 이러한 육방정 페라이트 소재는 전이금속 원소 첨가를 통해 특성이 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며(대한민국 등록특허 제10-0926680호), 특히 육방정 페라이트의 Fe^{3+} 이온 자리를 치환하여 자기적 특성을 향상시킨다. 이에, Fe^{3+} 이온과 이온 반경이 유사하고, 이온 전하가 +3에 가까운 전이금속 원소를 첨가하거나 하여 특성을 향상시킬 수 있으나 이온 반경이 Fe^{3+}와 다르거나 이온전하가 +3이 아닌 경우에도 어느 정도 치환이 가능한 것으로 알려져 있다.

[0005] 한편, Fe^{3+} 이온 자리에 전이금속 원소이 일부 치환된 육방적 페라이트를 일반적인 물리적 합성방법인 고상반응(solid state reaction) 기반 하소-소결 공정으로 제조하기 위해서는 첨가된 전이금속 원소의 균일한 첨가를 위해 1200℃ 이상의 비교적 고온 반응이 요구되는 반면 반응온도가 높아지면 육방정 페라이트의 결정립 크기가 급격히 성장하여 영구자석 응용을 위한 경자성 소재의 중요한 물성 중의 하나인 보자력 (coercive field)이 급격히 감소하는 문제가 발생된다.

[0006] 이에, 보다 낮은 온도에서 제조하기 위해, sol-gel법, 공침법 등 화학적인 합성방법이 사용될 수 있으나, 이러한 화학적인 합성방법은 산업계에서 기확립된 대량생산 공정과 맞지 않아 실적용이 어려운 문제가 있다.

[0007] 이에 산업계에서 기확립된 대량생산 공정과 잘 접목하여 빠른 시간 내 실용화 가능성을 높이기 위해서는 고상반응 기반 하소-소결 공정으로 제조하는 것이 바람직하며, 이에 낮은 온도에서 치환 가능함으로써 결정립의 급격한 성장을 억제하여 고보자력을 가질 수 있는 제조방법에 대한 기술개발이 요구되는 실정이다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 고상반응에 기반한 일반적인 세라믹 공정으로 M-형 육방적 페라이트를 제조하는 방법을 연구하던 중, Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 이용하여 고상반응 기반 하소-소결 공정을 수행함으로써, 1100℃ 이하의 낮은 온도에서 Fe^{3+} 이온 자리 일부에 Zn 및 W 중 1종 이상이 치환된 육방적 페라이트를 제조할 수 있어, 우수한 포화자기값 및 보자력을 M-형 육방적 페라이트를 제조할 수 있는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0926680호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 일 측면에서의 목적은

[0013] 페라이트 전구체를 이용한 M-형 육방정 페라이트의 제조방법 및 이로부터 제조된 M-형 육방정 페라이트를 포함하는 영구 자석을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 일 측면에서는,

[0017] Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형(Magnetoplumbite-type) 육방정 페라이트의 제조방법으로서,

[0018] Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 포함하는 원료분말을 칭량 후 혼합하는 단계; 및

[0019] 상기 혼합된 원료분말을 1000 내지 1100℃에서 하소 후 냉각하는 단계;를 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법이 제공된다.

[0021] 이때, 상기 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트는 $(M_{1-x}A_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$(여기서 M(=Ba, Sr, Ca 또는 Pb) 및 Fe는 메인 원소를 나타내고, A(=희토류 원소) 및 B(=Zn 및 W 중 1종 이상)는 치환 원소를 나타내며, $0 \leq x \leq 5$이고, $0.01 \leq y \leq 5$임)으로 표시될 수 있다.

[0023] 상기 원료분말은

[0024] 상기 Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체, $SrCO_3$, $BaCO_3$, PbO, 및 $CaCO_3$로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종 및 Fe_2O_3를 포함하고,

[0025] 상기 혼합하는 단계는, 상기 원료분말을 $(M_{1-x}A_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$를 만족하도록 칭량 후 혼합하는 단계;를 포함한다.

[0027] 상기 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은

[0028] ZnO 및 WO_3 중 1종 이상과 Fe_2O_3 분말을 혼합한 혼합분말을 1000℃ 내지 1100℃의 온도에서 하소 후 냉각하여 W 및 Zn 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0030] 상기 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은

[0031] 상기 냉각 후 생성물을 분쇄 및 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0033] 상기 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은

[0034] 상기 건조 후 생성물을 소결하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0036] 이때, 상기 소결은 1150 내지 1300℃에서 수행될 수 있다.

[0038] 상기 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트는 $(Sr_{1-x}La_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$(여기서 B는 Zn 및 W 중 1종 이상이고, $0 \leq x \leq 5$이고, $0.01 \leq y \leq 5$임)으로 표시될 수 있다.

[0040] 상기 Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체는, $ZnFe_2O_4$ 및 Fe_2WO_6 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0042] 다른 일 측면에서는,

[0043] 상기 제조방법으로 제조된 M-형 육방정 페라이트를 포함하는 영구자석이 제공된다.

발명의 효과

[0045] 본 발명은 페라이트 전구체를 이용하여 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트를 1100℃ 이하의 낮은 온도에서 고상반응으로 제조할 수 있다.

[0046] 본 발명은 제2상의 생성을 억제하여 높은 순도로 M-형 육방정 페라이트를 제조할 수 있다.

[0047] 본 발명에서 제조된 M-형 육방정 페라이트는 우수한 포화자기값 및 보자력을을 갖는 장점이 있다.

[0049] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 비교 예 1에서 제조한 M-형 육방정 페라이트 분말에 대한 X선 회절(XRD) 분석 결과 그래프이고,

도 2는 실시 예 1에서 제조한 M-형 육방정 페라이트 분말에 대한 X선 회절(XRD) 분석 결과 그래프이고,

도 3은 실시 예 2 및 비교 예 2에서 제조한 M-형 육방정 페라이트 소결체의 자기이력곡선이고,

도 4는 비교 예 5에서 제조한 M-형 육방정 페라이트 소결체의 자기이력곡선이고,

도 5는 실시 예 3 및 비교 예 3에서 제조한 M-형 육방정 페라이트 분말에 대한 X선 회절(XRD) 분석 결과 그래프이고,

도 6은 실시 예 4 및 비교 예 4에서 제조한 M-형 육방정 페라이트 소결체의 자기이력곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 또한, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0054] 일 측면에서는,

[0055] Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형(Magnetoplumbite-type) 육방정 페라이트의 제조방법으로서,

[0056] W 및 Zn 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 포함하는 원료분말을 칭량 후 혼합하는 단계; 및

[0057] 상기 혼합된 원료분말을 1000 내지 1100℃에서 하소 후 냉각하는 단계;를 포함하는, M-형 육방정 페라이트의 제조방법이 제공된다.

[0059] 이하, 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0061] 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트의 제조방법으로,

[0062] 상기 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트는 구체적으로는 $(M_{1-x}A_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$으로 표시될 수 있고, 여기서 M(=Ba, Sr, Ca 또는 Pb) 및 Fe는 메인 원소를 나타내고, A(=희토류 원소) 및 B(=Zn 및 W 중 1종 이상)는 치환 원소를 나타내며, 보다 구체적으로는, 상기 A는 M 자리를 치환하는 치환 원소이고, 상기 B는 Fe 자리를 치환하는 치환 원소이다. 또한, $0 \leq x \leq 5$이고, $0.01 \leq y \leq 5$이다.

[0064] 또한, 상기 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트는 바람직하게는 $(Sr_{1-x}La_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$(여기서 B는 Zn 및 W 중 1종 이상이고, $0 \leq x \leq 5$이고, $0.01 \leq y \leq 5$임)으로 표시될 수 있다.

[0065] 일례로, $(Sr_{1-x}La_x)(Fe_{12-y}Zn_y)O_{19}$일 수 있고, 또는 $Sr(Fe_{12-y}W_y)O_{19}$일 수 있다.

[0067] 상기 원료분말은

[0068] $(M_{1-x}A_x)(Fe_{12-y}B_y)O_{19}$으로 표시되는 M-형 육방정 페라이트의 메인 원소를 포함하는 원료 물질인 $SrCO_3$, $BaCO_3$, PbO, 및 $CaCO_3$로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종 및 Fe_2O_3를 포함하고, 또한, Fe 자리를 치환하는 치환 원소인 Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 포함한다. 또한, M 자리를 치환하는 치환원소인 희토류를 포함하는 산화물을 선택적으로 포함할 수 있다.

[0070] 상기 혼합하는 단계에서 상기 원료분말은 상기 $M_{1-x}A_xFe_{12-y}B_yO_{19}$를 만족하도록 칭량 후 혼합된다.

[0071] 일례로, 상기 원료분말은 $(Sr_{1-x}La_x)(Fe_{12-y}Zn_y)O_{19}$로 표시되는 M-형 육방정 페라이트를 제조하기 위해, $ZnFe_2O_4$,

$SrCO_3$, Fe_2O_3 및 La_2O_3를 칭량 후 혼합할 수 있고, 또는 $Sr(Fe_{12-y}W_y)O_{19}$로 표시되는 M-형 육방정 페라이트를 제조하기 위해, Fe_2WO_6, $SrCO_3$ 및 Fe_2O_3를 칭량 후 혼합할 수 있다.

[0073] 이때 상기 혼합은, 습식 및 건식 중 어느 하나로 수행될 수 있다. 또한 스틸 볼 등의 매체와 함께 교반하면 원료 분말을 더욱 균일하게 혼합할 수 있다. 습식의 경우에는, 용매에 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0074] 일례로, 상기 혼합은 상기 원료분말을 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀을 거친 후 건조시키는 방법으로 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.

[0076] 한편, 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 상기 Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있고,

[0077] 상기 Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체는 ZnO 및 WO_3 중 1종 이상과 Fe_2O_3 분말을 혼합한 혼합분말을 1000℃ 내지 1100℃의 온도에서 하소 후 냉각하는 단계; 및

[0078] 상기 냉각한 생성물을 분쇄 및 건조하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0079] 이때 상기 Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체는 분말형태로서, $ZnFe_2O_4$ 및 Fe_2WO_6 중 1종 이상일 수 있다.

[0081] 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 상기 혼합된 원료분말을 1000 내지 1100℃에서 하소 후 냉각하는 단계;를 포함한다.

[0083] 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 상기 혼합된 원료분말을 1000 내지 1100℃의 보다 낮은 온도에서 하소함으로써, 결정립 성장을 억제하여 향상된 보자력을 갖는 M-형 육방정 페라이트를 형성할 수 있다.

[0085] 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 Fe자리를 치환하는 치환원소를 포함하는 원료 물질로서, Zn 및 W 중 1종 이상을 포함하는 페라이트 전구체를 사용함으로써, 1100℃ 이하, 구체적으로는 1000 내지 1100℃의 낮은 반응온도(하소 온도)에서 Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트를 형성할 수 있다.

[0086] 이에, Zn 및 W 중 1종 이상이 도핑된 M-형 육방정 페라이트를 형성하되, 낮은 온도로 인해 결정립 성장이 억제되고 이로 인해 보자력이 향상된 상기 M-형 육방정 페라이트를 형성할 수 있다.

[0087] 또한, 낮은 온도로 인해 자화 특성이 좋지 않은 제2 상의 생성을 억제되어, 생성물 내 상기 M-형 육방정 페라이트의 순도를 향상시킬 수 있는 장점을 갖는다.

[0089] 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 상기 냉각 후 생성물을 분쇄 및 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0090] 상기 냉각 후 생성물(하소체)의 분쇄는 진동 밀, 볼 밀, 어트리터 등에 의해 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 세라믹 분말을 분쇄 및 건조시키는 종래의 다른 방법이 사용될 수 있다.

[0091] 또한, 상기 건조는 일례로 오븐 등의 건조기를 사용하여 수행할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다. 또한, 상기 건조를 위한 온도는 일례로 50℃~200℃일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다. 또한, 상기 건조를 위한 시간은 2 내지 50시간일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.

[0092] 일례로, 상기 냉각 후 생성물을 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함계 24시간 동안 볼밀을 거친 후 건조시키는 방법으로 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.

[0094] 또한, 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 상기 건조 후 생성물을 소결하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0095] 상기 소결은 1150℃ 이상, 구체적으로는 1150℃ 내지 1300℃, 바람직하게는 1150℃ 내지 1250℃에서 수행될 수 있다.

[0096] 또한, 상기 소결은 1 내지 10시간, 바람직하게는 1 내지 3시간동안 수행될 수 있다.

[0097] 일례로, 상기 소결은 대기 분위기 1200℃에서 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0099] 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 상기 소결하는 공정을 통해 상기 M-형 육방정 페라이트 소결 자석을 제조할 수 있다.

[0101] 다른 일 측면에서는

[0102] 상기 제조방법으로 제조된 M-형 육방정 페라이트를 포함하는 영구자석이 제공된다.

[0104] 상기 제조방법으로 제조된 M-형 육방정 페라이트를 포함하는 영구자석은 향상된 보자력을 나타내는 점에서 우수한 장점을 갖는다.

[0106] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0107] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0109] <제조 예 1> 페라이트 전구체($ZnFe_2O_4$) 제조

[0110] 단계 1: ZnO와 Fe_2O_3를 Zn 및 Fe의 몰비가 1:2가 되도록 칭량한 후 혼합하였다.

[0111] 단계 2: 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀한 후 건조하였다.

[0112] 단계 3: 건조된 혼합물을 대기 중 1000℃ 온도에서 4시간 하소한 후 냉각하고, 이후 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀하여 분쇄한 후 건조하여 $ZnFe_2O_4$ 분말을 제조하였다.

[0114] <제조 예 2> 페라이트 전구체(Fe_2WO_6) 제조

[0115] 단계 1: WO_3과 Fe_2O_3를 W 및 Fe의 몰비가 1:2가 되도록 칭량한 후 혼합하였다.

[0116] 단계 2: 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀한 후 건조하였다.

[0117] 단계 3: 건조된 혼합물을 대기 중 1000℃ 온도에서 4시간 하소한 후 냉각하고, 이후 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀하여 분쇄한 후 건조하여 Fe_2WO_6 분말을 제조하였다.

[0119] <실시 예 1> $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 분말 제조

[0120] 단계 1: $ZnFe_2O_4$, $SrCO_3$, Fe_2O_3 및 La_2O_3를 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$의 조성비에 맞도록 칭량 후 혼합하였다

[0122] 단계 2: 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀한 후 건조하였다.

[0123] 단계 3: 건조된 혼합물을 대기 중 1100℃ 온도에서 4시간 하소한 후 냉각하하고 이후 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀하여 분쇄한 후 건조하여 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 분말을 형성하였다.

[0125] <실시 예 2> $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 소결체 제조

[0126] 상기 실시 예 1에서 제조한 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 분말을 대기 중 1100℃ 온도에서 2시간 소결하여, $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 소결체를 형성하였다.

[0128] <실시 예 3> $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$ 분말 제조

[0129] 단계 1: Fe_2WO_6, $SrCO_3$ 및 Fe_2O_3를 $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$의 조성비에 맞도록 칭량 후 혼합하였다

[0130] 단계 2: 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀한 후 건조하였다.

[0131] 단계 3: 건조된 혼합물을 대기 중 1100℃ 온도에서 4시간 하소한 후 냉각하하고 이후 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀하여 분쇄한 후 건조하여 $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$ 분말을 형성하였다.

[0133] <실시 예 4> $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$ 소결체 제조

[0134] 상기 실시 예 3에서 제조한 $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$ 분말을 대기 중 1100℃ 온도에서 2시간 소결하여, $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$ 소결체를 형성하였다.

[0136] <비교 예 1>

[0137] 상기 실시 예 1에서 단계 1을 아래와 같이 실시하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 분말을 형성하였다.

[0138] 단계 1: ZnO, $SrCO_3$, Fe_2O_3 및 La_2O_3를 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$의 조성비에 맞도록 칭량 후 혼합하였다.

[0140] <비교 예 2>

[0141] 상기 비교 예 1에서 제조한 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 분말을 대기 중 1100℃ 온도에서 2시간 소결하여, $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 소결체를 형성하였다.

[0143] <비교 예 3>

[0144] 상기 실시 예 3에서 단계 1을 아래와 같이 실시하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 3과 동일한 방법을 수행하여 $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$ 분말을 형성하였다.

[0145] 단계 1: WO_3, $SrCO_3$ 및 Fe_2O_3를 $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$의 조성비에 맞도록 칭량 후 혼합하였다.

[0147] <비교 예 4>

[0148] 상기 비교 예 3에서 제조한 $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$ 분말을 대기 중 1100℃ 온도에서 2시간 소결하여, $Sr(Fe_{11.9}W_{0.1})O_{19}$ 소결체를 형성하였다.

[0150] <비교 예 5>

[0151] 단계 1: ZnO, $SrCO_3$, Fe_2O_3 및 La_2O_3를 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 의 조성비에 맞도록 칭량 후 혼합하였다

[0152] 단계 2: 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀한 후 건조하였다.

[0153] 단계 3: 건조된 혼합물을 대기 중 1200℃ 온도에서 4시간 하소한 후 냉각하하고 이후 물을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀하여 분쇄한 후 건조하여 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 분말을 형성하였다.

[0154] 상기 제조한 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 분말을 대기 중 1100℃ 온도에서 2시간 소결하여, $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 소결체를 형성하였다.

[0156] <실험 예 1>

[0157] Fe 자리의 치환원소인 Zn의 원료물질로서, 페라이트를 사용한 실시 예 1($ZnFe_2O_4$ 사용)과 산화물을 사용한 비교 예 1(ZnO사용)에서 제조한 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 분말에 대하여 X-선 회절분석(XRD)를 통해 상분석을 수행하고 그 결과를 도 1 및 2에 나타내었다.

[0158] 도 1은 비교 예 1에서 제조한 분말에 대한 상분석 결과이고 도 2는 실시 예 1에서 제조한 분말에 대한 상분석 결과이다.

[0159] 도 1에 나타난 바와 같이, 비교 예 1에서 제조한 분말에서는 제조하고자 한 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 과 함께 $SrFe_2O_4$ 또는 Fe_2O_3 등 자화특성이 좋지 않은 제2상이 함께 형성되는 반면, 실시 예 1에서 제조한 분말에서는 상기 제2상이 형성되지 않음을 확인할 수 있다.

[0160] 상기 결과를 통해, 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 제2상의 생성을 억제하여, 상기 M-형 육방정 페라이트를 높은 순도로 생성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0162] <실험 예 2>

[0163] Fe 자리의 치환원소인 Zn의 원료물질로서, 페라이트를 사용($ZnFe_2O_4$ 사용)하고, 1100℃에서 하소 및 1200℃에서 소결하여 제조한 실시 예 2, 상기 Zn의 원료물질로서, 산화물을 사용(ZnO사용)하고, 1100℃에서 하소 및 1200℃에서 소결하여 제조한 비교 예 2, 상기 Zn의 원료물질로서, 산화물을 사용(ZnO사용)하고, 1200℃에서 하소 및 소결하여 제조한 비교 예 5의 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 소결체에 대하여, 자화특성을 평가하고 그 결과를 아래의 표 1, 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0164] 도 3은 Zn의 원료물질을 달리하되 1100℃의 온도에서 하소한 실시 예 2 및 비교 예 2의 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 소결체에 대한 자기이력곡선 그래프이고, 도 4는 1200℃의 온도에서 하소한 비교 예 5의 $(Sr_{0.7}La_{0.3})(Fe11.7Zn_{0.3})O_{19}$ 소결체에 대한 자기이력곡선 그래프이다.

표 1

[0165]

	실시예 2 ($ZnFe_2O_4$/1100°C)	비교 예 2 (ZnO/1100°C)	비교예 5 (ZnO/1200°C)
Ms(emu/g)	73	50.9	57
Hc(kOe)	3.1	3.4	1.5

[0166] - Ms: 포화자기값

[0167] - Hc: 보자력

[0168] 상기 표 1, 도 3에 나타난 바와 같이, 실시 예 2 및 비교 예 2의 소결체의 자성 특성을 비교하면, Zn 페라이트 전구체를 사용하여 제조한 실시 예 2의 소결체는 Zn 산화물을 사용하여 제조한 비교 예 2의 소결체 대비 포화자기값이 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0169] 또한, 상기 표 1 및 도 4를 통해, 실시 예 2 및 비교 예 5의 소결체의 자성 특성을 비교하면, Zn 페라이트 전구체를 사용하여 1100℃에서 하소 처리한 실시 예 2의 소결체는 Zn 산화물을 사용하여 1200℃에서 하소 처리한 비교 예 2의 소결체 대비 포화자기값 및 보자력이 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0170] 상기 결과를 통해, 일 실시 예에 따른 1100℃에서 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 Zn페라이트를 원료물질로 사용하여 Zn가 도핑된 M-형 육방정 페라이트를 제조함으로써, 제2상의 생성을 억제할 수 있고, 또한 결정립 성장을 억제할 수 있어, 향상된 포화자기값을 갖는 동시에 높은 보자력을 가질 수 있음을 확인할 수 있다.

[0172] <실험 예 3>

[0173] Fe 자리의 치환원소인 W의 원료물질로서, 페라이트를 사용한 실시 예 3(Fe_2WO_6 사용)과 산화물을 사용한 비교 예 3(WO_3 사용)에서 제조한 $SrFe_{11.9}W_{0.1}O_{19}$ 분말에 대하여 X-선 회절분석(XRD)를 통해 상분석을 수행하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0174] 도 5에 나타난 바와 같이, 비교 예 3에서 제조한 분말에서는 제조하고자 한 $SrFe_{11.9}W_{0.1}O_{19}$과 함께 $SrWO_4$ 또는 Fe_2O_3 등 자화특성이 좋지 않은 제2상이 함께 형성되는 반면, 실시 예 3에서 제조한 분말에서는 상기 제2상이 거의 형성되지 않음을 확인할 수 있다.

[0175] 상기 결과를 통해, 일 실시 예에 따른 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 제2상의 생성을 억제하여, 상기 M-형 육방정 페라이트를 높은 순도로 생성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0177] <실험 예 4>

[0178] Fe 자리의 치환원소인 W의 원료물질로서, 페라이트를 사용한 실시 예 4(Fe_2WO_6 사용)과 산화물을 사용한 비교 예 4(WO_3 사용)에서 제조한 $SrFe_{11.9}W_{0.1}O_{19}$ 소결체에 대하여, 자화특성을 평가하고 그 결과를 아래의 표 2, 도 6에 나타내었다.

표 2

[0179]

	비교 예 4 (WO_3)	실시 예 4 (Fe_2WO_9)
Ms(emu/g)	68.5	74.9
Hc(kOe)	4.85	5.46

[0180] - Ms: 포화자기값

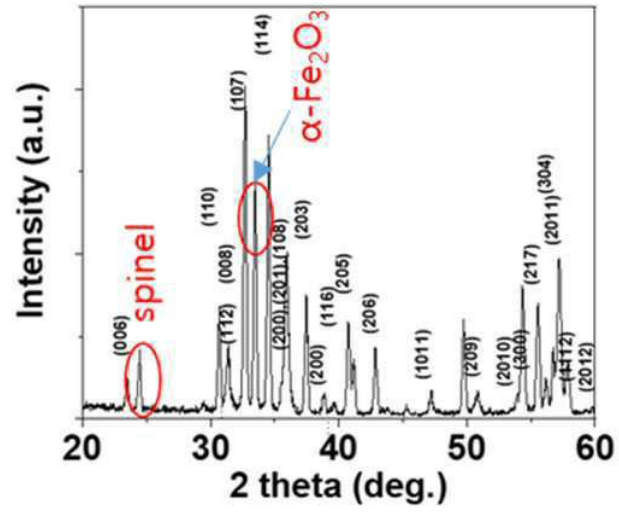
[0181] - Hc: 보자력

[0182] 상기 표 1, 도 6에 나타난 바와 같이, 실시 예 4 및 비교 예 4의 소결체의 자성 특성을 비교하면, W 페라이트 전구체를 사용하여 제조한 실시 예 4의 소결체는 W 산화물을 사용하여 제조한 비교 예 4의 소결체 대비 포화자기값 및 보자력이 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.

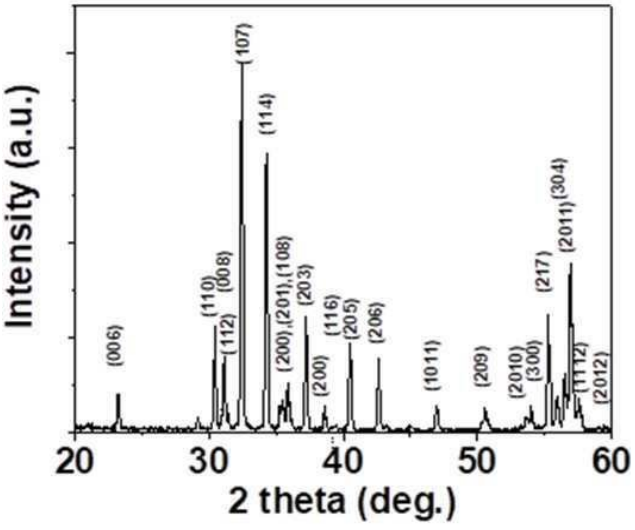
[0183] 상기 결과를 통해, 일 실시 예에 따른 1100℃에서 M-형 육방정 페라이트의 제조방법은 W 페라이트를 원료물질로 사용하여 W가 도핑된 M-형 육방정 페라이트를 제조함으로써, 제2상의 생성을 억제할 수 있고, 또한 결정립 성장을 억제할 수 있어, 향상된 포화자기값을 갖는 동시에 높은 보자력을 가질 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

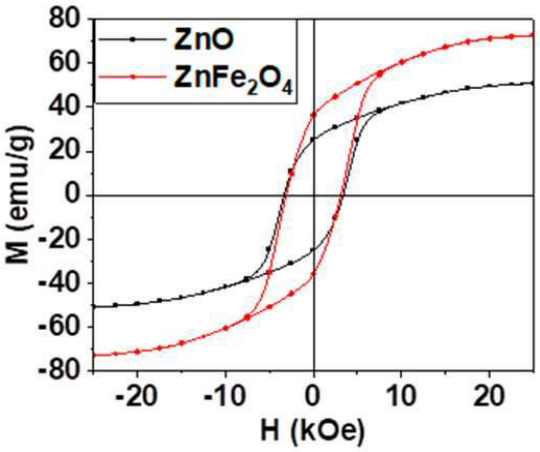
도면1



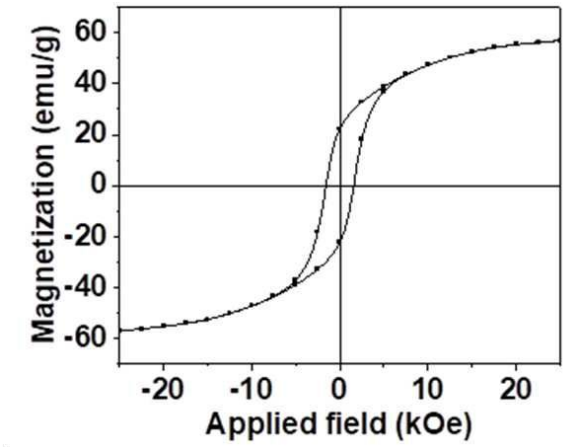
도면2



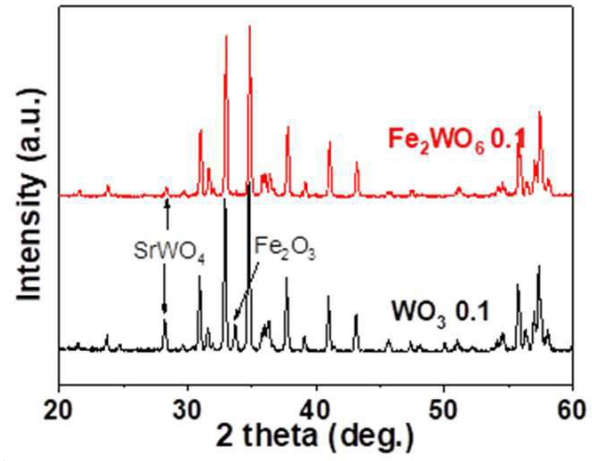
도면3



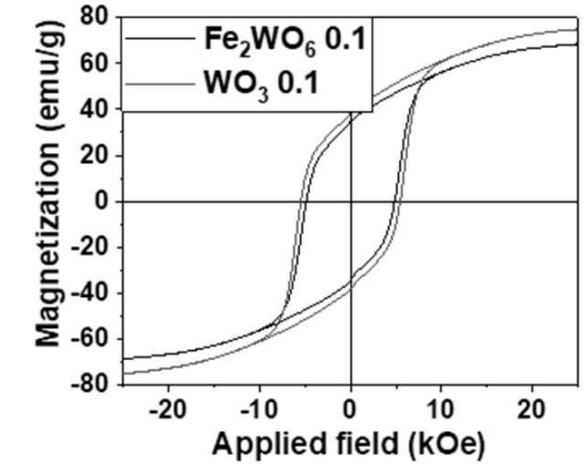
도면4


Magnetization (emu/g)
60
40
20
0
-20
-40
-60
-20
-10
0
10
20
Applied field (kOe)

도면5


Intensity (a.u.)
Fe2WO6 0.1
SrWO4
Fe2O3
WO3 0.1
20
30
40
50
60
2 theta (deg.)

도면6


Magnetization (emu/g)
Fe2WO6 0.1
WO3 0.1
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20
Applied field (kOe)